

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of

Olivier DUREL et al.

Group Art Unit: N/A

Application No.: N/A

Examiner: N/A

Filing Date: February 13, 2004

Confirmation No.: N/A

Title: DIENE RUBBER COMPOSITION FOR TIRE COMPRISING A SPECIFIC SILICA AS REINFORCING FILLER

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country: FRANCE

Patent Application No(s): 0110871

Filed: August 13, 2001

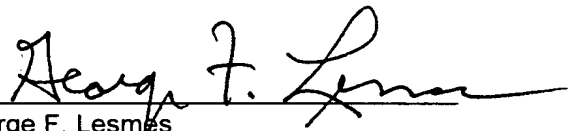
In support of this claim, enclosed is a certified copy(ies) of said foreign application(s). Said prior foreign application(s) is referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy(ies) is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

Date: February 13, 2004

By   
George F. Lesmes  
Registration No. 19,995

**THIS PAGE BLANK (USF 1)**



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 21 JUIN 2002

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE <b>13 AOUT 2001</b> LIEU <b>75 INPI PARIS F.</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0110871</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>13 AOUT 2001</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> Manufacture Française des Pneumatiques MICHELIN Véronique LE CAM SGD/LG/PI - F35 - LADOUX 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) <b>PI01381/VLC/HS</b>			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie <b>587</b>			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale N° _____ Date ____/____/____ ou demande de certificat d'utilité initiale N° _____ Date ____/____/____			
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale N° _____ Date ____/____/____			
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Composition de caoutchouc diénique pour pneumatique comprenant une silice spécifique comme charge renforçante.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		Société de Technologie MICHELIN	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		4 1 4 6 2 4 3 7 9	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	23 rue Breschet	
	Code postal et ville	63000	CLERMONT-FERRAND
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISES ACHES		13 AOUT 2001	
DATE		75 INPI PARIS F	
LIEU			
N° D'ENREGISTREMENT		0110871	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI			
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		P10-1381/VLC/HS	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société		Manufacture Française des Pneumatiques MICHELIN	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 7107 et 7112	
Adresse	Rue	23, place des Carmes Déchaux	
	Code postal et ville	63040	CLERMONT-FERRAND CEDEX 09
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		04 73 10 74 11	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		04 73 10 86 96	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention ( <i>joindre un avis de non-imposition</i> ) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt ( <i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i> ) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		1	
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Pour MFPM - Mandataire 422-5/S.020 Véronique LE CAM - Salariée MFPM		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 1b. / 2..

REMISE DE PIÈCES DATE <b>13 AOUT 2001</b> LIEU <b>75 INPI PARIS F</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0110871</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> P10-1381/VLC/HS			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date ____/____/____ N° Pays ou organisation Date ____/____/____ N° Pays ou organisation Date ____/____/____ N°	
<b>5 DEMANDEUR</b>			
Nom ou dénomination sociale		MICHELIN Recherche et Technique S.A.	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	Route Louis Braille 10 et 12.	
	Code postal et ville	1763	GRANGES-PACCOT
Pays		SUISSE	
Nationalité		Suisse	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<b>5 DEMANDEUR</b>			
Nom ou dénomination sociale			
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Pays			
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b> Pour MFPM - Mandataire 422-5/S.020 Véronique LE CAM - Salariée MFPM		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI

COMPOSITION DE CAOUTCHOUC DIENIQUE POUR PNEUMATIQUE  
COMPRENANT UNE SILICE SPECIFIQUE COMME CHARGE  
RENFORÇANTE.

5 La présente invention se rapporte aux compositions de caoutchoucs diéniques renforcées d'une charge inorganique, destinées à la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis pour pneumatiques, en particulier aux bandes de roulement de ces pneumatiques.

10 Pour obtenir les propriétés de renforcement optimales conférées par une charge dans une bande de roulement de pneumatique et ainsi une haute résistance à l'usure, on sait qu'il convient d'une manière générale que cette charge soit présente dans la matrice élastomérique sous une forme finale qui soit à la fois la plus finement divisée possible et répartie de la façon la plus homogène possible. Or, de telles  
15 conditions ne peuvent être réalisées que dans la mesure où cette charge présente une très bonne aptitude, d'une part à s'incorporer dans la matrice lors du mélange avec l'élastomère et à se désagglomérer, d'autre part à se disperser de façon homogène dans cette matrice.

20 De manière connue, le noir de carbone présente de telles aptitudes, ce qui n'est en général pas le cas des charges inorganiques, en particulier des silices. En effet, pour des raisons d'affinités réciproques, ces particules de charge inorganique ont une fâcheuse tendance, dans la matrice élastomérique, à s'agglomérer entre elles. Ces interactions ont pour conséquence néfaste de limiter la dispersion de la charge et  
25 donc les propriétés de renforcement à un niveau sensiblement inférieur à celui qu'il serait théoriquement possible d'atteindre si toutes les liaisons (charge inorganique/élastomère) susceptibles d'être créées pendant l'opération de mélangeage, étaient effectivement obtenues ; ces interactions tendent d'autre part à augmenter la consistance à l'état cru des compositions caoutchouteuses et donc à  
30 rendre leur mise en œuvre ("processability") plus difficile qu'en présence de noir de carbone.

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues une priorité, il s'est avéré nécessaire de produire des pneumatiques  
35 ayant une résistance au roulement réduite sans pénalisation de leur résistance à l'usure.

Ceci a été rendu notamment possible grâce à l'emploi, dans les bandes de roulement de ces pneumatiques, de nouvelles compositions de caoutchouc renforcées de  
40 charges inorganiques, en particulier de silices spécifiques du type hautement dispersibles, capables de rivaliser du point de vue renforçant avec un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique, tout en offrant à ces compositions une hystérèse plus faible, synonyme d'une plus basse résistance au roulement pour les



pneumatiques les comportant, ainsi qu'une adhérence améliorée sur sol mouillé, enneigé ou verglacé.

Des bandes de roulement chargées de telles silices hautement dispersibles (notées  
5 "HD" ou "HDS" pour "highly dispersible" ou "highly dispersible silica"), utilisables dans les pneumatiques à basse résistance au roulement parfois qualifiés de "Pneus Verts" pour l'économie d'énergie offerte à l'usager ("Green Tyre concept"), ont été abondamment décrites. On se reportera notamment aux demandes de brevet EP 501 227, EP 692 492, EP 692 493, EP 735 088, EP 767 206, EP 786 493, EP 881 252,  
10 WO99/02590, WO99/02601, WO99/02602, WO99/06480, WO00/05300, WO00/05301.

Ces documents de l'art antérieur enseignent l'utilisation de silices du type HD présentant une surface spécifique BET comprise entre 100 et 250 m<sup>2</sup>/g. En pratique,  
15 une silice HD à haute surface spécifique faisant référence dans le domaine des "Pneus Verts" est en particulier la silice "Zeosil 1165 MP" (surface BET égale à environ 160 m<sup>2</sup>/g) commercialisée par la société Rhodia. L'utilisation de cette silice "Zeosil 1165 MP" permet d'obtenir de bons compromis en matière de performance pneumatique, notamment une résistance à l'usure et une résistance au roulement  
20 satisfaisantes.

L'intérêt d'utiliser une silice à haute surface spécifique réside principalement dans la possibilité d'augmenter le nombre de liaisons de la silice avec l'élastomère et donc  
d'augmenter le niveau de renforcement de celui-ci. C'est pourquoi il apparaît  
25 avantageux d'utiliser dans des compositions de caoutchouc pour bandes de roulement de pneumatiques, des silices à haute surface spécifique, éventuellement supérieure à celle classiquement utilisée de l'ordre de 160 m<sup>2</sup>/g, pour notamment améliorer la résistance à l'usure de ces bandes de roulement. Néanmoins, la dispersibilité de la charge et l'accroissement de sa surface spécifique sont considérés  
30 comme des caractéristiques antinomiques. En effet, une grande surface spécifique suppose une augmentation des interactions entre objets de charge, et donc une mauvaise dispersion de celle-ci dans la matrice élastomère ainsi qu'une mise en œuvre malaisée.

Or, les Demanderesses ont découvert qu'un nouveau procédé de préparation de silice permet d'obtenir des silices particulièrement intéressantes pour une utilisation  
35 comme charge renforçante dans des compositions de caoutchouc pour pneumatiques.

Les Demanderesses ont découvert qu'une nouvelle famille de silices présentant une distribution granulométrique et une répartition du volume poreux particulières, préférentiellement obtenue selon ce procédé, peut avantageusement être utilisée dans des compositions de caoutchouc pour pneumatiques à titre de charge  
40 renforçante. De manière inattendue, les demanderesses ont découvert que les silices

à haute surface spécifique de cette famille de silices, offrent une capacité de dispersion exceptionnellement élevée au sein de la matrice élastomère. Elles présentent une difficulté de mise en œuvre réduite et induisent en outre un abaissement de l'hystérèse des compositions de caoutchouc les contenant.

Idéalement, une bande de roulement de pneumatique doit obéir à un grand nombre d'exigences techniques parmi lesquelles une résistance élevée à l'usure et une faible résistance au roulement, une adhérence élevée sur tout type de sols, tout en offrant au pneumatique un bon niveau de comportement routier sur véhicule automobile. Ainsi, dans le domaine du pneumatique, recherche-t-on des compositions de caoutchouc qui confèrent le meilleur compromis possible des performances pneumatiques.

Or, les Demanderesses ont découvert de manière surprenante et inattendue lors de leurs recherches, que l'utilisation à titre de charges renforçantes pour la fabrication de bandes de roulement de pneumatique de ces nouvelles silices à distribution granulométrique et répartition du volume poreux particulières, et plus particulièrement celles présentant une haute surface spécifique, permet d'atteindre un excellent et surprenant compromis de performances du pneumatique. Ce compromis est supérieur à celui offert par les silices à haute surface spécifique existantes et classiquement utilisées dans les bandes de roulement des "Pneus Verts" et offre un niveau de renforcement jusqu'ici jamais atteint sur de telles bandes de roulement. Ce compromis s'exprime plus particulièrement par une amélioration très significative de la résistance à l'usure accompagnée d'une diminution inattendue de la résistance au roulement, sans nuire pour autant aux autres exigences techniques.

On entend généralement par haute surface spécifique des surfaces d'au moins environ  $120 \text{ m}^2/\text{g}$ , voire supérieure à  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ .

En conséquence, un premier objet de l'invention concerne une composition de caoutchouc diénique pour pneumatique (c'est à dire destinée à la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis en caoutchouc destinés à la réalisation de ces pneumatiques) à base d'au moins (i) un élastomère diénique, (ii) une charge inorganique renforçante, (iii) un agent de couplage assurant la liaison entre la charge renforçante et l'élastomère, caractérisée en ce que ladite charge inorganique comprend au moins une silice susceptible d'être obtenue selon un procédé particulier.

Ce procédé comprend la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice, puis la séparation et le séchage de cette suspension, caractérisé en ce que la réaction du silicate avec l'agent acidifiant est réalisée selon les étapes successives suivantes :

( $\alpha$ ) on forme un pied de cuve aqueux présentant un pH compris entre 2 et 5,

( $\beta$ ) on ajoute audit pied de cuve, simultanément, du silicate et de l'agent acidifiant, de telle manière que le pH du milieu réactionnel soit maintenu entre 2 et 5,

( $\gamma$ ) on arrête l'addition de l'agent acidifiant tout en continuant l'addition de silicate dans le milieu réactionnel jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 7 et 10,

( $\delta$ ) on ajoute au milieu réactionnel, simultanément, du silicate et de l'agent acidifiant, de telle manière que le pH du milieu réactionnel soit maintenu entre 7 et 10,

( $\epsilon$ ) on arrête l'addition du silicate tout en continuant l'addition de l'agent acidifiant dans le milieu réactionnel jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel inférieure à 6.

Il a été ainsi trouvé que la succession d'étapes particulières, et en particulier la présence d'une première addition simultanée d'agent acidifiant et de silicate en milieu acide à pH entre 2 et 5 et d'une seconde addition simultanée d'agent acidifiant et de silicate en milieu basique à pH compris entre 7 et 10, constituaient des conditions importantes pour conférer aux produits obtenus leurs caractéristiques et propriétés particulières.

L'invention a également pour objet une composition de caoutchouc diénique pour pneumatique (c'est à dire destinée à la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis en caoutchouc destinés à la réalisation de ces pneumatiques) à base d'au moins (i) un élastomère diénique, (ii) une charge inorganique renforçante, (iii) un agent de couplage assurant la liaison entre la charge renforçante et l'élastomère, caractérisée en ce que ladite charge inorganique comprend au moins une silice hautement structurée possédant une distribution granulométrique spécifique combinée à une répartition particulière du volume poreux décrites plus bas et ayant les caractéristiques suivantes :

(a) une surface spécifique BET entre 45 et 400 et de préférence entre 50 et 300 m<sup>2</sup>/g;

(b) une surface spécifique CTAB entre 40 et 380 et de préférence entre 45 et 280 m<sup>2</sup>/g;

(c) une taille moyenne (en masse) de particules, notée  $d_w$ , comprise entre 20 et 300 nm;

(d) une vitesse de désagglomération, notée  $\alpha$ , mesurée au test dit de désagglomération aux ultrasons, à 100% de puissance d'une sonde d'ultrasons de 600 W, d'au moins  $0.01(\mu\text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ .

L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition de caoutchouc diénique conforme à l'invention pour la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis en caoutchouc destinés à ces pneumatiques, ces produits semi-finis étant notamment choisis dans le groupe constitué par les bandes de roulement, les sous-couches destinées par exemple à être placées sous ces bandes de roulement, les nappes sommet, les flancs, les nappes carcasse, les talons, les protecteurs, les chambres à air et les gommages intérieures étanches pour pneu sans chambre.

La composition pour pneumatique conforme à l'invention est particulièrement adaptée à la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques destinés à équiper des véhicules de tourisme, camionnettes, véhicules 4x4 (à 4 roues motrices), deux roues, "Poids lourds" (c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route), avions, engins de génie civil, agraire ou de manutention, ces bandes de roulement pouvant être utilisées lors de la fabrication de pneumatiques neufs ou pour le rechapage de pneumatiques usagés.

L'invention a également pour objet ces pneumatiques et ces produits semi-finis en caoutchouc destinés aux pneumatiques lorsqu'ils comportent une composition de caoutchouc conforme à l'invention, en particulier les bandes de roulement de pneumatiques, ces bandes de roulement présentant de manière surprenante à la fois une résistance au roulement diminuée et une résistance à l'usure significativement accrue.

La composition de caoutchouc diénique pour pneumatique selon l'invention est susceptible d'être préparée par un procédé constituant un autre objet de la présente invention. Ce procédé comporte les étapes suivantes :

- i. on incorpore à un élastomère diénique, au cours d'une première étape dite "non-productive" :
  - à titre de charge renforçante, une charge inorganique ;
  - et un agent de couplage assurant la liaison entre la charge inorganique et l'élastomère diénique ;
- ii. on malaxe thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
- iii. on refroidit l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- iv. on incorpore ensuite, au cours d'une seconde étape dite "productive", un système de réticulation ou vulcanisation ;

v. on malaxe le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C,

ledit procédé étant caractérisé en ce que la charge inorganique est constituée en tout ou partie d'une silice obtenue selon le procédé décrit plus haut ou d'une silice  
5 présentant les caractéristiques telles que définies plus haut.

La silice obtenue selon le procédé décrit plus haut ou présentant les caractéristiques telles que définies plus haut, est utilisée à titre de charge renforçante dans une composition de caoutchouc diénique pour pneumatique (c'est à dire destinée à la  
10 fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis en caoutchouc destinés à la réalisation de ces pneumatiques).

C'est pourquoi l'invention a également pour objet un procédé pour renforcer une composition de caoutchouc diénique destiné à la fabrication de pneumatiques, caractérisé en ce qu'on incorpore à cette composition à l'état cru, par malaxage  
15 thermomécanique, une silice obtenue selon le procédé décrit plus haut ou renforçante telle que définie ci-dessus.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, ainsi que de la figure  
20 représentant des courbes de variation de module en fonction de l'allongement pour différentes compositions de caoutchouc diénique, conformes ou non à l'invention.

## I MESURES ET TESTS UTILISES

### I.1 Caractérisation des silices

Les silices décrites ci-après consistent de manière connue en des agglomérats de  
30 particules, susceptibles de se désagglomérer en ces particules sous l'effet d'une force externe, par exemple sous l'action d'un travail mécanique ou d'ultrasons. Le terme "particule" utilisé dans la présente demande doit être compris dans son sens générique habituel d'agrégat (encore appelé "particule secondaire"), et non dans celui de particule élémentaire (encore appelé "particule primaire") éventuelle  
35 pouvant former, le cas échéant, une partie de cet agrégat ; par "agrégat", il faut entendre de manière connue l'ensemble insécable (i.e., qui ne peut être coupé, divisé, partagé) qui est produit lors de la synthèse de la charge, en général formé de particules élémentaires (primaires) agrégées entre elles.

40 Ces silices sont caractérisées comme indiqué ci-après.

#### 1.1 Surface spécifique :

La surface spécifique ("aire massique") BET est déterminée par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans "*The Journal of the American Chemical Society*" Vol. 60, page 309, février 1938), plus précisément selon la norme française NF ISO 9277 de décembre 1996 [méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote - dégazage : 1 heure à 160°C - domaine de pression relative  $p/p_0$  : 0.05 à 0.17]

La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme française NF T 45-007 de novembre 1987 (méthode B).

### 1.2 Taille moyenne des particules $d_w$ :

La taille moyenne (en masse) des particules, notée  $d_w$ , est mesurée de manière classique après dispersion, par désagglomération aux ultrasons, de la charge à analyser dans l'eau.

La mesure est réalisée au moyen d'un sédimentomètre centrifuge à détection rayons X type "XDC" ("X-rays Disk Centrifuge"), commercialisé par la société Brookhaven Instruments, selon le mode opératoire qui suit.

On réalise une suspension de 3,2 g d'échantillon de silice à analyser dans 40 ml d'eau, par action durant 8 minutes, à 60% de puissance (60% de la position maxi du "output control"), d'une sonde ultrasons de 1500 W (sonificateur Vibracell 3/4 pouce commercialisé par la société Bioblock) ; après sonification, on introduit 15 ml de la suspension dans le disque en rotation ; après sédimentation pendant 120 minutes, la distribution en masse des tailles de particules et la taille moyenne en masse des particules  $d_w$  sont calculées par le logiciel du sédimentomètre "XDC" ( $d_w = \Sigma(n_i d_i^5) / \Sigma(n_i d_i^4)$  avec  $n_i$  nombre d'objets de la classe de taille ou diamètre  $d_i$ ).

### 1.3 Mode XDC:

On peut mesurer, à l'aide de cette méthode d'analyse granulométrique XDC par sédimentation centrifuge, la valeur du mode des particules, notée Mode XDC (la dérivée de la courbe granulométrique cumulée donne une courbe de fréquence dont l'abscisse du maximum (abscisse de la population principale) est appelé le Mode).

La méthode diffère de celle précédemment décrite sur le fait que la suspension formée (silice + eau permutée) est désagglomérée, d'une part, pendant 16 minutes, et, d'autre part, à l'aide d'une sonde à ultra-sons BRANSON de 1500 watts, sans embout, de diamètre 13mm (utilisée à 60 % de la puissance maximale).

### 1.4 Largeur de distribution:

La largeur de distribution est mesurée selon la méthode d'analyse granulométrique XDC par sédimentation centrifuge utilisée pour la mesure de la valeur du Mode. On relève alors les valeurs des diamètres passant à 16%, 50% (ou médiane) et 84% (il s'agit de % massique)

5

La largeur  $L_d$  de distribution de taille d'objets, mesurée par granulométrie XDC, après désagglomération aux ultrasons (dans l'eau) avec un temps de sonification de 16 min, correspond au rapport  $(d_{84} - d_{16})/d_{50}$  dans lequel  $d_n$  est la taille pour laquelle on a  $n\%$  de particules (en masse) de taille inférieure à cette taille (la largeur

10  $L_d$  de distribution est donc calculée sur la courbe granulométrique cumulée, prise dans sa totalité).

15

La largeur  $L_d$  de distribution de taille d'objets inférieure à 500 nm, mesurée par granulométrie XDC, après désagglomération aux ultrasons (dans l'eau) avec un temps de sonification de 16 min, correspond au rapport  $(d_{84} - d_{16})/d_{50}$  dans lequel  $d_n$  est la taille pour laquelle on a  $n\%$  de particules (en masse), par rapport aux particules de taille inférieure à 500 nm, de taille inférieure à cette taille (la largeur

$L_d$  de distribution est donc calculée sur la courbe granulométrique cumulée, tronquée au-dessus de 500 nm).

20

### 1.5 Volumes poreux:

Les volumes poreux donnés sont mesurés par porosimétrie au mercure ; la préparation de chaque échantillon se fait comme suit : chaque échantillon est

25 préalablement séché pendant 2 heures en étuve à 200 °C, puis placé dans un récipient à essai dans les 5 minutes suivant sa sortie de l'étuve et dégazé sous vide, par exemple à l'aide d'une pompe à tiroirs rotatifs ; les diamètres de pores sont calculés par la relation de WASHBURN avec un angle de contact  $\theta$  égal à 140° et une tension superficielle  $\gamma$  égale à 484 Dynes/cm (porosimètre

30 MICROMERITICS Autopore III 9420). Ils sont exprimés en  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

$V_{(d_5 - d_{50})}$  représente le volume poreux constitué par les pores de diamètres compris entre  $d_5$  et  $d_{50}$ , et  $V_{(d_5 - d_{100})}$  représente le volume poreux constitué par les pores de diamètres compris entre  $d_5$  et  $d_{100}$ ,  $d_n$  étant ici le diamètre de pores pour lequel  $n\%$  de la surface totale de tous les pores est apporté par les pores de diamètre

35 supérieur à ce diamètre (la surface totale des pores ( $S_0$ ) peut être déterminée à partir de la courbe d'intrusion de mercure).

### 1.6 Vitesse de désagglomération $\alpha$ :

La vitesse de désagglomération notée  $\alpha$  est mesurée au moyen d'un test de désagglomération aux ultrasons, à 100% de puissance d'une sonde de 600 W (watts), faisant notamment l'objet de la demande de brevet WO99/28376. Ce test connu (voir également WO99/28380, WO00/73372, WO00/73373) permet de mesurer en continu l'évolution de la taille moyenne (en volume) des agglomérats de particules durant une sonification, selon les indications ci-après.

Le montage utilisé est constitué d'un granulomètre laser (type "Mastersizer S", commercialisé par Malvern Instruments - source laser He-Ne émettant dans le rouge, longueur d'onde 632,8 nm) et de son préparateur ("Malvern Small Sample Unit MSX1"), entre lesquels a été intercalée une cellule de traitement en flux continu (Bioblock M72410) munie d'une sonde ultrasons (Sonificateur 1/2 pouce type Vibracell de 600 W commercialisé par la société Bioblock).

Une faible quantité (150 mg) de silice à analyser est introduite dans le préparateur avec 160 ml d'eau, la vitesse de circulation étant fixée à son maximum. Au moins trois mesures consécutives sont réalisées pour déterminer selon la méthode de calcul connue de Fraunhofer (matrice de calcul Malvern 3\$\$\$D) le diamètre initial moyen (en volume) des agglomérats, noté  $d_v[0]$ . La sonification est ensuite établie à une puissance de 100% (soit 100% de la position maxi du "tip amplitude") et on suit durant 8 minutes environ l'évolution du diamètre moyen en volume  $d_v[t]$  en fonction du temps "t" à raison d'une mesure toutes les 10 secondes environ. Après une période d'induction (environ 3-4 minutes), il est observé que l'inverse du diamètre moyen en volume  $1/d_v[t]$  varie linéairement, ou de manière sensiblement linéaire, avec le temps "t" (régime stable de désagglomération). La vitesse de désagglomération  $\alpha$  est calculée par régression linéaire de la courbe d'évolution de  $1/d_v[t]$  en fonction du temps "t", dans la zone de régime stable de désagglomération (en général, entre 4 et 8 minutes environ). Elle est exprimée en  $\mu\text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### 1.7 Diamètre médian et facteur de désagglomération:

L'aptitude à la dispersion (et à la désagglomération) des silices utilisées selon l'invention peut être quantifiée au moyen d'un autre test de désagglomération.

Cet autre test de désagglomération est réalisé selon le protocole suivant :

La cohésion des agglomérats est appréciée par une mesure granulométrique (par diffraction laser), effectuée sur une suspension de silice préalablement désagglomérée par ultra-sonification ; on mesure ainsi l'aptitude à la désagglomération de la silice (rupture des objets de 0,1 à quelques dizaines de microns). La désagglomération sous ultra-sons est effectuée à l'aide d'un sonificateur VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), équipé d'une sonde de diamètre 19 mm. La mesure granulométrique est effectuée par diffraction laser sur un granulomètre SYMPATEC.



On pèse dans un pilulier (hauteur : 6 cm et diamètre : 4 cm) 2 grammes de silice et l'on complète à 50 grammes par ajout d'eau permutée : on réalise ainsi une suspension aqueuse à 4 % de silice qui est homogénéisée pendant 2 minutes par agitation magnétique. On procède ensuite à la désagglomération sous ultra-sons comme suit : la sonde étant immergée sur une longueur de 4 cm, on règle la puissance de sortie de manière à obtenir une déviation de l'aiguille du cadran de puissance indiquant 20 %. La désagglomération est effectuée pendant 420 secondes. On réalise ensuite la mesure granulométrique après avoir introduit dans la cuve du granulomètre un volume (exprimé en ml) connu de la suspension homogénéisée.

La valeur du diamètre médian  $\phi_{50}$  que l'on obtient est d'autant plus faible que la silice présente une aptitude à la désagglomération élevée. On peut déterminer également le rapport (10 x volume de suspension introduite (en ml))/densité optique de la suspension détectée par le granulomètre (cette densité optique est de l'ordre de 20). Ce rapport est indicatif du taux de particules de taille inférieure à  $0,1 \mu\text{m}$  qui ne sont pas détectées par le granulomètre. Ce rapport est appelé facteur de désagglomération aux ultra-sons ( $F_D$ ).

## **1.2 Caractérisation des compositions de caoutchouc**

Les compositions de caoutchouc diénique sont caractérisées, avant et après cuisson, comme indiqué ci-après.

### **2.1 Plasticité Mooney:**

On utilise un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme française NF T 43-005 (1991). La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : la composition à l'état cru (i.e., avant cuisson) est moulée dans une enceinte cylindrique chauffée à  $100^\circ\text{C}$ . Après une minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La plasticité Mooney (ML 1+4) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec  $1 \text{ UM} = 0,83 \text{ Newton.mètre}$ ).

### **2.2 Bound Rubber:**

Le test dit de "*bound rubber*" permet de déterminer la proportion d'élastomère, dans une composition non vulcanisée, qui est associée à la charge renforçante si intimement que cette proportion d'élastomère est insoluble dans les solvants organiques usuels. La connaissance de cette proportion insoluble de caoutchouc, liée à la charge renforçante au cours du mélangeage, donne une indication quantitative de l'activité renforçante de la charge dans la composition de caoutchouc. Une telle

méthode a été décrite par exemple dans la norme française NF T 45-114 (juin 1989) appliquée à la détermination du taux d'élastomère lié au noir de carbone.

Ce test, bien connu de l'homme du métier pour caractériser la qualité de renforcement apportée par la charge renforçante, a par exemple été décrit dans les documents suivants: *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, Vol. 25, No7, p. 327 (1996) ; *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 69, p. 325 (1996).

Dans le cas présent, on mesure le taux d'élastomère non extractible au toluène, après un gonflement pendant 15 jours d'un échantillon de composition de caoutchouc (typiquement 300-350 mg) dans ce solvant (par exemple dans 80-100 cm<sup>3</sup> de toluène), suivi d'une étape de séchage de 24 heures à 100°C, sous vide, avant pesée de l'échantillon de composition de caoutchouc ainsi traité. De préférence, l'étape de gonflement ci-dessus est conduite à la température ambiante (environ 20°C) et à l'abri de la lumière, et le solvant (toluène) est changé une fois, par exemple après les cinq premiers jours de gonflement.

Le taux de "bound rubber" (% en poids), noté "BR", est calculé de manière connue par différence entre le poids initial et le poids final de l'échantillon de composition de caoutchouc, après prise en compte et élimination, dans le calcul, de la fraction des composants insolubles par nature, autres que l'élastomère, présents initialement dans la composition de caoutchouc.

### 2.3 Rhéométrie:

Les mesures sont effectuées à 150°C avec un rhéomètre à chambre oscillante, selon la norme DIN 53529 - partie 3 (juin 1983). L'évolution du couple rhéométrique en fonction du temps décrit l'évolution de la rigidification de la composition par suite de la réaction de vulcanisation. Les mesures sont traitées selon la norme DIN 53529 - partie 2 (mars 1983) :  $t_i$  est le délai d'induction, c'est-à-dire le temps nécessaire au début de la réaction de vulcanisation ;  $t_\alpha$  (par exemple  $t_{90}$ ) est le temps nécessaire pour atteindre une conversion de  $\alpha\%$ , c'est-à-dire  $\alpha\%$  (par exemple 90%) de l'écart entre les couples minimum et maximum. On mesure également la constante de vitesse de conversion notée  $K$  (exprimée en min<sup>-1</sup>), d'ordre 1, calculée entre 30% et 80% de conversion, qui permet d'apprécier la cinétique de vulcanisation.

### 2.4 Essais de traction:

Ces essais permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme

française NF T 46-002 de septembre 1988. On mesure en seconde élongation (i.e. après un cycle d'accommodation) les modules sécants nominaux (ou contraintes apparentes, en MPa) à 10% d'allongement (notés MA10), 100% d'allongement (notés MA100) et 300% d'allongement (notés MA300). Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) et d'hygrométrie ( $50 \pm 5\%$  d'humidité relative), selon la norme française NF T 40-101 (décembre 1979).

Un traitement des enregistrements de traction permet également de tracer la courbe de module en fonction de l'allongement (voir figure 1 annexée), le module utilisé ici étant le module sécant vrai mesuré en première élongation, calculé en se ramenant à la section réelle de l'éprouvette et non à la section initiale comme précédemment pour les modules nominaux.

### 2.5 Propriétés dynamiques:

Les propriétés dynamiques  $\Delta G^*$  et  $\tan(\delta)_{\max}$  sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm<sup>2</sup> de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions normales de température ( $23^\circ\text{C}$ ) selon la norme ASTM D 1349-99, ou selon les cas à une température différente. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1 à 50% (cycle aller), puis de 50% à 1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement dynamique ( $G^*$ ) et le facteur de perte  $\tan(\delta)$ . Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de  $\tan(\delta)$  observée, noté  $\tan(\delta)_{\max}$ , ainsi que l'écart de module complexe ( $\Delta G^*$ ) entre les valeurs à 0.15 et 50% de déformation (effet Payne).

### 2.6 Dureté Shore A:

La dureté Shore A des compositions après cuisson est appréciée conformément à la norme ASTM D 2240-86.

### **I.3 Caractérisation des pneumatiques ou bandes de roulement**

#### **3.1 Résistance au roulement:**

- 5 La résistance au roulement est mesurée sur un volant, selon la méthode ISO 87-67 (1992). Une valeur supérieure à celle du témoin, arbitrairement fixée à 100, indique un résultat amélioré c'est-à-dire une résistance au roulement plus basse.

#### **3.2 Résistance à l'usure:**

10

- On soumet les pneumatiques à un roulage réel sur route, sur un véhicule automobile déterminé, jusqu'à ce que l'usure due au roulage atteigne les témoins d'usure disposés dans les rainures de la bande de roulement. Une valeur supérieure à celle du témoin, arbitrairement fixée à 100, indique un résultat amélioré c'est-à-dire un

15 kilométrage parcouru supérieur.

## **II CONDITIONS DE REALISATION DE L'INVENTION**

20

Selon l'invention, les compositions de caoutchouc diénique pour pneumatique (c'est à dire destinées à la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis en caoutchouc destinés à la réalisation de ces pneumatiques) conformes à l'invention sont à base d'au moins:

25

- (i) un élastomère diénique;
- (ii) à titre de charge renforçante, une charge inorganique constituée en tout ou partie d'une silice spécifique;
- (iii) un agent de couplage assurant la liaison entre la charge inorganique et l'élastomère diénique

30

Bien entendu, par l'expression composition "à base de", il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction *in situ* des différents constituants utilisés, certains de ces constituants de base étant susceptibles de, ou destinés à réagir entre eux, au moins en partie, lors des différentes phases de

35 fabrication des bandes de roulement et pneumatiques, en particulier au cours de leur vulcanisation.

### **II.1 Elastomère diénique**

40

Par élastomère (ou caoutchouc) "diénique", on entend de manière connue un élastomère issu au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) de

monomères diènes c'est-à-dire de monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.

5 Par élastomère diénique "essentiellement insaturé", on entend ici un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles).

10 C'est ainsi, par exemple, que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%).

15 Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

20 Ces définitions générales étant données, l'homme du métier du pneumatique comprendra que la présente invention est en premier lieu mise en œuvre avec des élastomères diéniques fortement insaturés, en particulier avec :

- 25 (a) - tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;
- (b) - tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone;
- 30 (c) - un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une  $\alpha$ -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;
- 35 (d) - un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.

40 Bien qu'elle s'applique à tout type d'élastomère diénique, l'homme du métier du pneumatique comprendra que la présente invention, en particulier lorsque la composition de caoutchouc est destinée à une bande de roulement de pneumatique, est en premier lieu mise en œuvre avec des élastomères diéniques essentiellement insaturés, en particulier du type (a) ou (b) ci-dessus.

A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di-alkyl( $C_1-C_3$ )-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinyle-aromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

10 Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinyle-aromatiques. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères  
15 peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, micro séquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation.

20 L'élastomère diénique de la bande de roulement conforme à l'invention est de préférence constitué, en tout ou partie, plus préférentiellement à raison d'au moins 50 pce, par un élastomère fortement insaturé du type butadiénique, c'est-à-dire choisi dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (BR), les copolymères de butadiène et les mélanges de ces  
25 élastomères. Ces copolymères de butadiène sont notamment les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).

A titre de d'élastomères butadiéniques préférentiels conviennent notamment les BR  
30 ayant une teneur en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur en cis-1,4 supérieure à 80%, les SBR ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement entre 20% et 40%, une teneur en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 65%, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20% et 80%, les BIR ayant une teneur en isoprène  
35 comprise entre 5% et 90% en poids et une température de transition vitreuse ("Tg" mesurée selon norme ASTM D3418-82) de -40°C à -80°C. Dans le cas des copolymères SBIR conviennent notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 10% et 40%, une teneur en isoprène comprise entre 15% et 60% en poids et plus  
40 particulièrement entre 20% et 50%, une teneur en butadiène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 20% et 40%, une teneur en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur en

unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10% et 50%, et plus généralement tout SBIR ayant une Tg comprise entre -20°C et -70°C.

En résumé, de manière particulièrement préférentielle, l'élastomère diénique de la composition pour pneumatique conforme à l'invention est choisi dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes (IR), le caoutchouc naturel (NR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).

La composition pour pneumatique conforme à l'invention est particulièrement destinée à une bande de roulement pour pneumatique, qu'il s'agisse d'un pneumatique neuf ou usagé (rechapage).

L'élastomère butadiénique est particulièrement choisi parmi les BR, les SBR et les mélanges de ces élastomères.

De préférence, dans le cas d'une composition de caoutchouc pour pneumatique pour véhicule tourisme, l'élastomère butadiénique est majoritairement un élastomère SBR, qu'il s'agisse d'un SBR préparé en émulsion ("ESBR") ou d'un SBR préparé en solution ("SSBR"), ou un mélange de SBR et d'un autre élastomère diénique, notamment butadiénique, par exemple d'un coupage de SBR et BR, de SBR et NR (caoutchouc naturel), de SBR et IR (polyisoprène de synthèse).

On utilise notamment un SBR ayant une teneur en styrène comprise entre 20% et 30% en poids, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 65%, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 15% et 75% et une Tg comprise entre -20°C et -55°C. Un tel copolymère SBR, de préférence un SSBR, est éventuellement utilisé en mélange avec BR possédant de préférence plus de 90% de liaisons cis-1,4.

Dans le cas d'un pneumatique pour véhicule utilitaire, notamment pour véhicule "Poids lourd" - i.e., métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route -, le composant diénique est par exemple choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères d'isoprène (isoprène-butadiène, isoprène-styrène, butadiène-styrène-isoprène) et les mélanges de ces élastomères. Dans un tel cas, le composant diénique peut être aussi constitué, en tout ou partie, d'un autre élastomère fortement insaturé tel que, par exemple, un élastomère SBR.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, notamment lorsqu'elle est destinée à un flanc de pneumatique, la composition conforme à l'invention peut contenir au moins un élastomère diénique essentiellement saturé, en particulier au moins un copolymère EPDM, que ce copolymère soit par exemple utilisé ou non en mélange avec un ou plusieurs des élastomères diéniques fortement insaturés cités précédemment.

Les compositions de caoutchouc diénique pour pneumatique de l'invention peuvent contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques, le ou les élastomères diéniques pouvant être utilisés en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

## 15 II.2 Charge inorganique renforçante

On rappelle que par "charge inorganique renforçante", doit être entendu de manière connue une charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche" ou parfois charge "claire" par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc diénique destinée à la fabrication de pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, une charge conventionnelle de noir de carbone de grade pneumatique.

La composition de caoutchouc diénique pour pneumatique (c'est à dire destinée à la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis en caoutchouc destinés à la réalisation de ces pneumatiques) a pour caractéristique essentielle, selon un premier aspect de l'invention d'être renforcée par une charge inorganique renforçante comportant, de préférence à titre majoritaire, une silice spécifique susceptible d'être obtenue selon un procédé comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice, puis la séparation et le séchage de cette suspension. Ce procédé est caractérisé en ce que la réaction du silicate avec l'agent acidifiant est réalisée selon les étapes successives suivantes :

35 (α) on forme un pied de cuve aqueux présentant un pH compris entre 2 et 5,

40 (β) on ajoute audit pied de cuve, simultanément, du silicate et de l'agent acidifiant, de telle manière que le pH du milieu réactionnel soit maintenu entre 2 et 5,



(γ) on arrête l'addition de l'agent acidifiant tout en continuant l'addition de silicate dans le milieu réactionnel jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 7 et 10,

5 (δ) on ajoute au milieu réactionnel, simultanément, du silicate et de l'agent acidifiant, de telle manière que le pH du milieu réactionnel soit maintenu entre 7 et 10,

10 (ε) on arrête l'addition du silicate tout en continuant l'addition de l'agent acidifiant dans le milieu réactionnel jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel inférieure à 6.

Le choix de l'agent acidifiant et du silicate se fait d'une manière bien connue en soi.

15 On utilise généralement comme agent acidifiant un acide minéral fort tel que l'acide sulfurique, l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique, ou un acide organique tel que l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide carbonique.

20 L'agent acidifiant peut être dilué ou concentré ; sa normalité peut être comprise entre 0,4 et 36 N, par exemple entre 0,6 et 1,5 N.

En particulier, dans le cas où l'agent acidifiant est l'acide sulfurique, sa concentration peut être comprise entre 40 et 180 g/l, par exemple entre 60 et 130 g/l.

25 On peut par ailleurs utiliser en tant que silicate toute forme courante de silicates tels que métasilicates, disilicates et avantageusement un silicate de métal alcalin, notamment le silicate de sodium ou de potassium.

30 Le silicate peut présenter une concentration (exprimée en  $\text{SiO}_2$ ) comprise entre 40 et 330 g/l, par exemple entre 60 et 300 g/l, en particulier entre 60 et 260 g/l.

De manière générale, on emploie, comme agent acidifiant, l'acide sulfurique, et, comme silicate, le silicate de sodium.

35 Dans le cas où l'on utilise le silicate de sodium, celui-ci présente, en général, un rapport pondéral  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  compris entre 2,5 et 4, par exemple entre 3,2 et 3,8.

40 En ce qui concerne plus particulièrement le procédé de préparation de l'invention, la réaction du silicate avec l'agent acidifiant se fait d'une manière très spécifique selon les étapes suivantes.

On forme tout d'abord un pied de cuve aqueux présentant un pH compris entre 2 et 5.

De préférence, le pied de cuve formé présente un pH compris entre 2,5 et 5, notamment entre 3 et 4,5 ; ce pH est par exemple compris entre 3,5 et 4,5.

Ce pied de cuve initial peut être obtenu par ajout d'agent acidifiant à de l'eau de manière à obtenir une valeur de pH du pied de cuve entre 2 et 5, de préférence entre 2,5 et 5, notamment entre 3 et 4,5 et par exemple entre 3,5 et 4,5.

Il peut être également obtenu par ajout d'agent acidifiant à un mélange eau + silicate de manière à obtenir cette valeur de pH.

Il peut aussi être préparé par ajout d'agent acidifiant à un pied de cuve contenant des particules de silice préalablement formées à un pH inférieur à 7, de manière à obtenir une valeur de pH entre 2 et 5, de préférence entre 2,5 et 5, notamment entre 3 et 4,5 et par exemple entre 3,5 et 4,5.

Le pied de cuve formé dans l'étape ( $\alpha$ ) peut éventuellement comprendre un électrolyte. Néanmoins, de préférence, aucun électrolyte n'est ajouté au cours du procédé de préparation, en particulier dans l'étape ( $\alpha$ ).

Le terme d'électrolyte s'entend ici dans son acception normale; c'est-à-dire qu'il signifie toute substance ionique ou moléculaire qui, lorsqu'elle est en solution, se décompose ou se dissocie pour former des ions ou des particules chargées. On peut citer comme électrolyte un sel du groupe des sels des métaux alcalins et alcalino-terreux, notamment le sel du métal de silicate de départ et de l'agent acidifiant, par exemple le chlorure de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide chlorhydrique ou, de préférence, le sulfate de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide sulfurique.

La deuxième étape (étape ( $\beta$ )) consiste en une addition simultanée d'agent acidifiant et de silicate, de telle manière (en particulier à des débits tels) que le pH du milieu réactionnel soit maintenu entre 2 et 5, de préférence entre 2,5 et 5, notamment entre 3 et 4,5; par exemple entre 3,5 et 4,5.

Cette addition simultanée est avantageusement réalisée de manière telle que la valeur du pH du milieu réactionnel soit constamment égale (à  $\pm 0,2$  près) à celle atteinte à l'issue de l'étape initiale ( $\alpha$ ).

Puis, dans une étape ( $\gamma$ ), on arrête l'addition de l'agent acidifiant tout en continuant l'addition de silicate dans le milieu réactionnel de manière à obtenir une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 7 et 10, de préférence entre 7,5 et 9,5.

Il peut alors être avantageux d'effectuer juste après cette étape ( $\gamma$ ) et donc juste après l'arrêt de l'addition de silicate, un mûrissement du milieu réactionnel, notamment au pH obtenu à l'issue de l'étape ( $\gamma$ ), et en général sous agitation ; ce mûrissement peut

par exemple durer de 2 à 45 minutes, en particulier de 5 à 25 minutes et ne comporte préférentiellement ni addition d'agent acidifiant, ni addition de silicate.

5 Après l'étape ( $\gamma$ ) et l'éventuel mûrissement, on procède à une nouvelle addition simultanée d'agent acidifiant et de silicate, de telle manière (en particulier à des débits tels) que le pH du milieu réactionnel soit maintenu entre 7 et 10, de préférence entre 7,5 et 9,5.

10 Cette seconde addition simultanée (étape ( $\delta$ )) est avantageusement réalisée de manière telle que la valeur du pH du milieu réactionnel soit constamment égale (à  $\pm 0,2$  près) à celle atteinte à l'issue de l'étape précédente.

15 Il est à noter que l'on peut, entre l'étape ( $\gamma$ ) et l'étape ( $\delta$ ), par exemple entre, d'une part, l'éventuel mûrissement suivant l'étape ( $\gamma$ ), et, d'autre part, l'étape ( $\delta$ ), ajouter au milieu réactionnel de l'agent acidifiant, le pH du milieu réactionnel à l'issue de cette addition d'agent acidifiant étant cependant compris entre 7 et 9,5, de préférence entre 7,5 et 9,5.

20 Enfin, dans une étape ( $\epsilon$ ), on arrête l'addition du silicate tout en continuant l'addition d'agent acidifiant dans le milieu réactionnel de manière à obtenir une valeur du pH du milieu réactionnel inférieure à 6, de préférence comprise entre 3 et 5, par exemple entre 3 et 4,5.

25 Il peut alors être avantageux d'effectuer après cette étape ( $\epsilon$ ) et donc juste après l'arrêt de l'addition d'agent acidifiant, un mûrissement du milieu réactionnel, notamment au pH obtenu à l'issue de l'étape ( $\epsilon$ ), et en général sous agitation ; ce mûrissement peut par exemple durer de 2 à 45 minutes, en particulier de 5 à 20 minutes et ne comporte préférentiellement ni addition d'agent acidifiant, ni addition de silicate.

30 L'enceinte réactionnelle dans laquelle est mis en œuvre l'ensemble de la réaction du silicate avec l'agent acidifiant est habituellement muni d'un équipement d'agitation et d'un équipement de chauffage adéquats.

35 L'ensemble de la réaction du silicate avec l'agent acidifiant est généralement réalisé entre 70 et 95 °C, en particulier entre 75 et 90 °C.

40 Selon une variante de l'invention, l'ensemble de la réaction du silicate avec l'agent acidifiant est effectué à une température constante, habituellement comprise entre 70 et 95 °C, en particulier entre 75 et 90 °C.

Selon une autre variante de l'invention, la température de fin de réaction est plus élevée que la température de début de réaction : ainsi, on maintient la température au début de la réaction (par exemple au cours des étapes ( $\alpha$ ) à ( $\gamma$ )) de préférence

entre 70 et 85 °C, puis on augmente la température, de préférence jusqu'à une valeur comprise entre 85 et 95 °C, valeur à laquelle elle est maintenue (par exemple au cours des étapes (δ) et (ε), jusqu'à la fin de la réaction.

- 5 On obtient, à l'issue des étapes qui viennent d'être décrites, une bouillie de silice qui est ensuite séparée (séparation liquide-solide).

La séparation mise en œuvre dans ce procédé de préparation comprend habituellement une filtration, suivie d'un lavage si nécessaire. La filtration s'effectue  
10 selon toute méthode convenable, par exemple au moyen d'un filtre presse, d'un filtre à bande ou d'un filtre rotatif sous vide.

La suspension de silice ainsi récupérée (gâteau de filtration) est ensuite séchée.

Ce séchage peut se faire selon tout moyen connu en soi.

- 15 De préférence, le séchage se fait par atomisation. A cet effet, on peut utiliser tout type d'atomiseur convenable, notamment un atomiseur à turbines, à buses, à pression liquide ou à deux fluides.

- 20 Il y a lieu de noter que le gâteau de filtration n'est pas toujours dans des conditions permettant une atomisation notamment à cause de sa viscosité élevée. D'une manière connue en soi, on soumet alors le gâteau à une opération de délitage. Cette opération peut être réalisée par passage du gâteau dans un broyeur de type colloïdal ou à bille. Le délitage est généralement effectué en présence d'un composé de l'aluminium, en  
25 particulier d'aluminate de sodium et, éventuellement, en présence d'un agent acidifiant tel que décrit précédemment (dans ce dernier cas, le composé de l'aluminium et l'agent acidifiant sont généralement ajoutés de manière simultanée). L'opération de délitage permet notamment d'abaisser la viscosité de la suspension à sécher ultérieurement.

- 30 Lorsque le séchage est effectué à l'aide d'un atomiseur à buses, la silice susceptible d'être alors obtenue se présente habituellement sous forme de billes sensiblement sphériques.

- 35 A l'issue du séchage, on peut alors procéder à une étape de broyage sur le produit récupéré. La silice qui est alors susceptible d'être obtenue se présente généralement sous forme d'une poudre.

- 40 Lorsque le séchage est effectué à l'aide d'un atomiseur à turbines, la silice susceptible d'être alors obtenue peut se présenter sous la forme d'une poudre.

Enfin, le produit séché (notamment par un atomiseur à turbines) ou broyé tel qu'indiqué précédemment peut éventuellement être soumis à une étape d'agglomération, qui consiste par exemple en une compression directe, une

granulation voie humide (c'est-à-dire avec utilisation d'un liant tel qu'eau, slurry de silice ...), une extrusion ou, de préférence, un compactage à sec. Lorsque l'on met en œuvre cette dernière technique, il peut s'avérer opportun, avant de procéder au compactage, de désaérer (opération appelée également pré-densification ou dégazage) les produits pulvérulents de manière à éliminer l'air inclus dans ceux-ci et assurer un compactage plus régulier.

La silice susceptible d'être alors obtenue par cette étape d'agglomération se présente généralement sous la forme de granulés.

Les poudres, de même que les billes, de silice, obtenue par le procédé décrit plus haut offrent ainsi l'avantage, entre autre, d'accéder de manière simple, efficace et économique, à des granulés, notamment par des opérations classiques de mise en forme, telles que par exemple une granulation ou un compactage, sans que ces dernières n'entraînent de dégradations susceptibles de masquer, voire annihiler, les bonnes propriétés intrinsèques attachées à ces poudres ou ces billes, comme cela peut être le cas dans l'art antérieur en mettant en œuvre des poudres classiques.

Ce procédé de préparation permet notamment d'obtenir des silices, plutôt du type silices précipitées, qui, d'une part, sont hautement structurées et non friables, et, d'autre part, présentent généralement une aptitude satisfaisante à la dispersion (dispersibilité) dans les polymères, leur confèrent un compromis de propriétés très satisfaisant, en particulier au niveau de leurs propriétés rhéologiques et dynamiques et possèdent un bon effet de renforcement. Les silices obtenues présentent de préférence une distribution granulométrique et une répartition du volume poreux particulières et en général, une taille d'objets élevée et donc atypique.

Selon un autre aspect de l'invention, la composition de caoutchouc diénique pour pneumatique (c'est à dire destinée à la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis en caoutchouc destinés à la réalisation de ces pneumatiques) conforme à l'invention a pour caractéristique essentielle d'être renforcée par une charge inorganique renforçante comportant, de préférence à titre majoritaire, une silice spécifique hautement structurée qui possède une distribution granulométrique spécifique combinée à une répartition particulière du volume poreux décrites plus bas selon l'une des trois variantes de l'invention et qui présente en combinaison les quatre caractéristiques suivantes :

- (a) une surface spécifique BET entre 45 et 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , de préférence entre 50 et 300  $\text{m}^2/\text{g}$  ;
- (b) une surface spécifique CTAB entre 40 et 380  $\text{m}^2/\text{g}$ , de préférence entre 45 et 280  $\text{m}^2/\text{g}$  ;
- (c) une taille moyenne (en masse) de particules, notée  $d_w$ , comprise entre 20 et 300 nm ;

(d) une vitesse de désagglomération, notée  $\alpha$ , mesurée au test dit de désagglomération aux ultrasons, à 100% de puissance d'une sonde d'ultrasons de 600 W, d'au moins  $0.01 \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

5 Selon une première variante de l'invention, la composition de caoutchouc diénique pour pneumatique (c'est à dire destinée à la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis en caoutchouc destinés à la réalisation de ces pneumatiques) conforme à l'invention est renforcée par une charge inorganique renforçante comportant, de préférence à titre majoritaire, une nouvelle silice caractérisée en ce  
10 qu'elle possède, outre les caractéristiques précédemment décrites :

(e) une largeur  $L_d$   $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$  de distribution de taille d'objets mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultrasons d'au moins 1,04 et

(f) une répartition du volume poreux en fonction de la taille des pores  
15 telle que le rapport  $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$  est d'au moins 0,71.

Une deuxième variante de l'invention consiste en une composition de caoutchouc diénique pour pneumatique (c'est à dire destinée à la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis en caoutchouc destinés à la réalisation de ces pneumatiques)  
20 renforcée par une charge inorganique renforçante comportant, de préférence à titre majoritaire, une nouvelle silice caractérisée en ce qu'elle possède, outre les caractéristiques précédemment décrites :

(e) une largeur  $L_d$   $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$  de distribution de taille d'objets inférieure à 500 nm, mesurée par granulométrie XDC après  
25 désagglomération aux ultrasons, d'au moins 0,95 et

(f) une répartition du volume poreux en fonction de la taille des pores telle que le rapport  $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$  est d'au moins 0,71.

De préférence, les silices selon ces deux variantes de l'invention présentent une  
30 répartition du volume poreux en fonction de la taille des pores telle que le rapport  $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$  est d'au moins 0,73, en particulier d'au moins 0,74.

Il est également proposé, selon une troisième variante de l'invention, une composition de caoutchouc diénique pour pneumatique (c'est à dire destinée à la  
35 fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis en caoutchouc destinés à la réalisation de ces pneumatiques) conforme à l'invention renforcée par une charge inorganique renforçante comportant, de préférence à titre majoritaire, une nouvelle silice caractérisée en ce qu'elle possède outre les caractéristiques précédemment décrites :

40 (e) une largeur  $L_d$   $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$  de distribution de taille d'objets inférieure à 500 nm, mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultrasons, d'au moins 0,90, en particulier d'au moins 0,92, et

(f) une répartition du volume poreux en fonction de la taille des pores telle que le rapport  $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$  est d'au moins 0,74.

5 Dans les compositions selon l'invention (c'est-à-dire conformes à l'une des trois variantes de l'invention), le volume poreux de la silice apporté par les pores les plus gros représente la plus grande partie de sa structure.

10 Les silices utilisées comme charges renforçantes dans les compositions selon l'invention peuvent présenter un rapport  $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$  d'au moins 0,78, par exemple d'au moins 0,84.

15 Elles peuvent présenter à la fois une largeur  $L_d$  de distribution de taille d'objets d'au moins 1,04 et une largeur  $L'_d$  de distribution de taille d'objets (inférieure à 500 nm) d'au moins 0,95.

20 La largeur  $L_d$  de distribution de taille d'objets des silices selon l'invention est généralement d'au moins 1,10, en particulier d'au moins 1,20. Elle peut être d'au moins 1,30, par exemple d'au moins 1,50, voire d'au moins 1,60.

25 La largeur  $L'_d$  de distribution de taille d'objets (inférieure à 500 nm) des silices selon l'invention peut être d'au moins 1,0, en particulier d'au moins 1,10, notamment d'au moins 1,20.

30 En général, les silices utilisées dans les compositions de caoutchouc diénique pour pneumatiques selon l'invention présentent une taille d'objets élevée et donc atypique, qui est telle que le mode de leur distribution granulométrique mesuré par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons (dans l'eau) réponde à la condition :  $\text{Mode XDC (nm)} \geq (5320 / \text{SCTAB (m2/g)}) + 8$ , de préférence à la condition :  $\text{Mode XDC (nm)} \geq (5320 / \text{SCTAB (m2/g)}) + 10$ .

35 Les silices utilisées selon l'invention peuvent posséder par exemple un volume poreux ( $V_{80}$ ) constitué par les pores de diamètres compris entre 3,7 et 80 nm d'au moins 1,35 cm<sup>3</sup>/g, en particulier d'au moins 1,40 cm<sup>3</sup>/g ; leur volume poreux ( $V_{80}$ ) peut être notamment d'au moins 1,50 cm<sup>3</sup>/g.

40 Leur diamètre médian ( $\phi_{50}$ ), après désagglomération aux ultra-sons, est en général inférieur à 8,5  $\mu\text{m}$  ; il peut être inférieur à 6,0  $\mu\text{m}$ , par exemple inférieur à 5,5  $\mu\text{m}$ .

Elles possèdent habituellement un facteur de désagglomération aux ultra-sons ( $F_D$ ) supérieur à 3 ml., en particulier supérieur à 3,5 ml, notamment supérieur à 4,5 ml.

Les silices à surface spécifique élevée utilisées comme charge renforçantes dans les compositions pour pneumatique selon l'invention, conduisent à des niveaux de renforcement et à une dispersibilité surprenants et inattendus pour de telles surfaces, particulièrement lorsque ces compositions sont utilisées dans des bandes de roulement de pneumatique tourisme. Ces compositions de caoutchouc selon l'invention permettent d'atteindre des compromis de performances pneumatiques significativement améliorés.

Aussi les silices utilisées selon l'invention présentent-elles de préférence :

- (a) une surface BET comprise entre 120 et 280 m<sup>2</sup>/g ;
- (b) une surface CTAB comprise entre 115 et 260 m<sup>2</sup>/g.

Plus préférentiellement encore, les silices utilisées selon l'invention présentent,

- (a) une surface BET comprise entre 150 et 280 m<sup>2</sup>/g ;
- (b) une surface CTAB comprise entre 145 et 260 m<sup>2</sup>/g ;

Les silices utilisées comme charge renforçantes dans les compositions selon l'invention peuvent présenter une certaine microporosité ; ainsi, les silices utilisées selon l'invention sont habituellement telles que  $(S_{\text{BET}} - S_{\text{CTAB}}) \geq 5 \text{ m}^2/\text{g}$ , de préférence  $\geq 15 \text{ m}^2/\text{g}$ , par exemple  $\geq 25 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Cette microporosité n'est pas en général trop importante ; les silices utilisées selon l'invention sont généralement telles que  $(S_{\text{BET}} - S_{\text{CTAB}}) < 50 \text{ m}^2/\text{g}$ , de préférence  $< 40 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Le pH des silices utilisées selon l'invention est habituellement compris entre 6,3 et 7,8, notamment entre 6,6 et 7,5.

Elles possèdent une prise d'huile DOP variant, le plus souvent, entre 220 et 330 ml/100g, par exemple entre 240 et 300 ml/100g.

L'état physique sous lequel peut se présenter la silice spécifique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de micro perles, de granulés, de pellets, de billes ou toute autre forme densifiée, à la condition bien évidemment que le mode de densification n'altère pas les caractéristiques essentielles ou préférentielles préconisées pour cette charge.

Les silices utilisées comme charge renforçantes dans les compositions selon l'invention sont préférentiellement préparées selon le procédé de préparation décrit plus haut.



Ces silices, préparées selon le procédé de préparation décrit plus haut et/ou présentant les caractéristiques décrites ci-dessus, confèrent notamment aux bandes de roulement de pneumatique fabriquées à partir d'une composition de caoutchouc diénique selon l'invention les contenant, un compromis de propriétés particulièrement intéressant du point de vue de la performance pneumatique. Ainsi, on constate une amélioration significative surprenante de la résistance à l'usure et une diminution tout aussi inattendue de la résistance au roulement des bandes de roulement pour pneumatiques fabriqués avec des compositions selon l'invention.

La silice ci-dessus peut avantageusement constituer la totalité de la charge inorganique renforçante.

Mais, à cette silice peut être éventuellement associée au moins une autre charge inorganique renforçante conventionnelle. Dans un tel cas, la silice utilisée selon l'invention constitue de préférence au moins 50% en poids de la charge inorganique renforçante totale, plus préférentiellement encore plus de 80% en poids de cette charge inorganique renforçante totale.

A titre d'exemple de charge inorganique renforçante conventionnelle utilisable le cas échéant en complément, on citera notamment des silices hautement dispersibles telles que les silices BV3380 et Ultrasil 7000 de la société Degussa, les silices Zeosil 1165MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice Hi-Sil 2000 de la société PPG, les silices Zeopol 8715 ou 8745 de la Société Huber, des silices précipitées traitées telles que par exemple les silices "dopées" à l'aluminium décrites dans la demande EP-A-0735088 précitée, ou encore des alumines renforçantes hautement dispersibles telle que décrites dans la demande EP-A-0810258, par exemple des alumines A125 ou CR125 de la société Baikowski.

L'homme du métier comprendra que, à titre de charge équivalente d'une telle charge inorganique renforçante complémentaire, pourrait être utilisée une charge renforçante du type organique, notamment un noir de carbone pour pneumatique, recouvert au moins en partie d'une couche inorganique, notamment de silice, nécessitant quant à elle l'utilisation d'un agent de couplage pour assurer la liaison avec l'élastomère.

A la silice peut être également associé un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les bandes de roulement des pneumatiques (par exemple, noirs N115, N134, N234, N339, N347, N375). Ce noir de carbone est alors préférentiellement utilisé en faible proportion, à un taux compris de préférence entre 2 et 20 pce, plus préférentiellement dans un domaine de 5 à 15 pce. Dans les intervalles indiqués, on bénéficie des propriétés colorantes (agent de pigmentation noire) et anti-UV des noirs de carbone, sans pénaliser par ailleurs les performances typiques apportées par la silice.

De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (charge inorganique renforçante plus noir de carbone le cas échéant) est compris dans un domaine allant de 20 à 300 pce, plus préférentiellement de 30 à 150 pce, encore plus préférentiellement de 50 à 130 pce (parties en poids pour cent d'élastomère), l'optimum étant différent selon la nature de la charge inorganique renforçante utilisée et selon les applications visées : le niveau de renforcement attendu sur un pneumatique vélo, par exemple, est de manière connue nettement inférieur à celui exigé sur un pneumatique apte à rouler à grande vitesse de manière soutenue, par exemple un pneu moto, un pneu pour véhicule de tourisme ou pour véhicule utilitaire tel que Poids lourd.

Pour les bandes de roulement de pneumatiques aptes à rouler à grande vitesse, la quantité de silice préparée selon le procédé de préparation décrit plus haut et/ou présentant les caractéristiques décrites ci-dessus, est de préférence comprise entre 30 et 120 pce, plus préférentiellement comprise entre 40 et 100 pce.

### **II.3 Agent de couplage**

On rappelle ici que par "agent de couplage" (charge inorganique/élastomère) on doit entendre, de manière connue, un agent apte à établir une liaison suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique et l'élastomère diénique ; un tel agent de couplage, au moins bifonctionnel, a par exemple comme formule générale simplifiée "Y-T-X", dans laquelle:

- Y représente un groupe fonctionnel (fonction "Y") qui est capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à la charge inorganique, une telle liaison pouvant être établie, par exemple, entre un atome de silicium de l'agent de couplage et les groupes hydroxyle (OH) de surface de la charge inorganique (par exemple les silanols de surface lorsqu'il s'agit de silice);

- X représente un groupe fonctionnel (fonction "X") capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère diénique, par exemple par l'intermédiaire d'un atome de soufre;

- T représente un groupe organique divalent permettant de relier Y et X.

On rappelle que les agents de couplage ne doivent pas être confondus avec de simples agents de recouvrement de la charge inorganique qui, de manière connue, peuvent comporter la fonction "Y" active vis-à-vis de la charge inorganique mais sont dépourvus de la fonction "X" active vis-à-vis de l'élastomère diénique.

Des agents de couplage (silice/élastomère diénique), d'efficacité variable, ont été décrits dans un très grand nombre de documents et sont bien connus de l'homme du métier. On peut utiliser tout agent de couplage connu susceptible d'assurer efficacement, dans les compositions de caoutchouc diénique utilisables pour la

fabrication de bandes de roulement de pneumatiques, la liaison entre une charge inorganique renforçante telle que silice et un élastomère diénique, en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes polyfonctionnels porteurs des fonctions X et Y ci-dessus.

5

On utilise notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les brevets ou demandes de brevet FR 2 149 339, FR 2 206 330, US 3 842 111, US 3 873 489, US 3 978 103, US 3 997 581, US 4 002 594, US 4 072 701, US 4 129 585, US 5 580 919, US 5 583 245, US 5 650 457, US 5 663 358, US 5 663 395, US 5 663 396, US 10 5 674 932, US 5 675 014, US 5 684 171, US 5 684 172, US 5 696 197, US 5 708 053, US 5 892 085, EP 1 043 357.

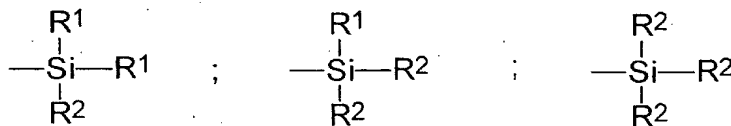
15 Conviennent en particulier pour la mise en œuvre de l'invention, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés symétriques répondant à la formule générale (I) suivante:

(I)  $Z - A - S_n - A - Z$ , dans laquelle:

20

- n est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5);
- A est un radical hydrocarboné divalent (de préférence des groupements alkylène en  $C_1-C_{18}$  ou des groupements arylène en  $C_6-C_{12}$ , plus particulièrement des alkylènes en  $C_1-C_{10}$ , notamment en  $C_1-C_4$  en particulier le propylène);

- Z répond à l'une des formules ci-après:



5 dans lesquelles:

- les radicaux  $\text{R}^1$ , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , cycloalkyle en  $\text{C}_5\text{-C}_{18}$  ou aryle en  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$  (de préférence des groupes alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).

- les radicaux  $\text{R}^2$ , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe hydroxyle, alkoxyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  ou cycloalkoxyle en  $\text{C}_5\text{-C}_{18}$  (de préférence un groupe choisi parmi hydroxyle, alkoxyle en  $\text{C}_1\text{-C}_8$  et cycloalkoxyle en  $\text{C}_5\text{-C}_8$ , plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi hydroxyle et alkoxyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , en particulier méthoxyle et éthoxyle).

20 Dans le cas d'un mélange de silanes polysulfurés répondant à la formule (I) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, on comprendra que la valeur moyenne des "n" est un nombre fractionnaire, de préférence compris dans un domaine de 2 à 5.

A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )-alkyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ))silyl-alkyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-tri-éthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2]_2$  ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}]_2$ .

Le TESP est commercialisé par exemple par la société Degussa sous la dénomination Si75 (sous forme d'un mélange de disulfure - à 75% en poids - et de polysulfures), ou encore par la société Witco sous la dénomination Silquest A1589. Le TESPT est commercialisé par exemple par la société Degussa sous la dénomination Si69 (ou X50S lorsqu'il est supporté à 50% en poids sur du noir de carbone), ou encore par la société Osi Specialties sous la dénomination Silquest A1289 (dans les deux cas, mélange commercial de polysulfures avec une valeur moyenne pour n qui est proche de 4).

L'homme du métier saura ajuster la teneur en agent de couplage dans les compositions de l'invention, en fonction de l'application visée, de la nature de l'élastomère utilisé et de la quantité de silice, complétée le cas échéant de toute autre charge inorganique employée à titre de charge renforçante complémentaire.

5

L'agent de couplage est utilisé à un taux préférentiel représentant entre 0,5% et 20% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique renforçante ; des taux inférieurs à 15%, notamment inférieurs à 10%, sont plus particulièrement préférés.

10

De manière à tenir compte des différences de surface spécifique et de densité des charges inorganiques renforçantes susceptibles d'être utilisées, ainsi que des masses molaires des agents de couplage spécifiquement utilisés, il est préférable de déterminer le taux optimal d'agent de couplage en moles par mètre carré de charge inorganique renforçante, le cas échéant pour chaque charge inorganique renforçante utilisée ; ce taux optimal est calculé à partir du rapport pondéral [agent de couplage/charge inorganique renforçante], de la surface BET de la charge et de la masse molaire de l'agent de couplage (notée M ci-après), selon la relation connue suivante:

15

20

$$(\text{moles/m}^2 \text{ charge inorganique}) = [\text{agent de couplage/charge inorganique}] (1/\text{BET}) (1/M)$$

Ainsi, préférentiellement, la quantité d'agent de couplage utilisée dans les compositions conformes à l'invention est comprise entre  $10^{-7}$  et  $10^{-5}$  moles par  $\text{m}^2$  de charge inorganique renforçante. Plus préférentiellement encore, la quantité d'agent de couplage est comprise entre  $5 \cdot 10^{-7}$  et  $5 \cdot 10^{-6}$  moles par  $\text{m}^2$  de charge inorganique totale.

25

Compte tenu des quantités exprimées ci-dessus, de manière générale, la teneur en agent de couplage est de préférence comprise entre 1 et 20 pce. En dessous du minimum indiqué l'effet risque d'être insuffisant, alors qu'au-delà du maximum préconisé on n'observe généralement plus d'amélioration, alors que les coûts de la composition augmentent ; pour ces différentes raisons, cette teneur est plus préférentiellement encore comprise entre 2 et 10 pce.

30

L'agent de couplage utilisé pourrait être préalablement greffé (via la fonction "X") sur l'élastomère diénique de la composition de l'invention, l'élastomère ainsi fonctionnalisé ou "précouplé" comportant alors la fonction "Y" libre pour la charge inorganique renforçante. L'agent de couplage pourrait également être préalablement greffé (via la fonction "Y") sur la charge inorganique renforçante, la charge ainsi "précouplée" pouvant ensuite être liée à l'élastomère diénique par l'intermédiaire des fonctions libres "X". On préfère toutefois utiliser l'agent de couplage à l'état libre (i.e., non greffé) ou greffé sur la charge inorganique renforçante, notamment pour des raisons de meilleure mise en œuvre des compositions à l'état cru.

35

40

Enfin, à l'agent de couplage peut être éventuellement associé un "activateur de couplage" approprié, c'est-à-dire un corps (composé unique ou association de composés) qui, mélangé avec cet agent de couplage, augmente l'efficacité de ce dernier (voir par exemple demandes WO00/5300 et WO00/5301 précitées).

#### II.4 Additifs divers

Bien entendu, les compositions élastomériques pour pneumatique conformes à l'invention comportent également tout ou partie des additifs usuels utilisés dans des compositions de caoutchouc diénique destinées notamment à la fabrication de bandes de roulement de pneumatique, comme par exemple des huiles d'extension, des plastifiants, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, agents anti-fatigue, des promoteurs d'adhésion, des activateurs de couplage, des résines renforçantes, des accepteurs et/ou donneurs de méthylène, un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation. A la silice utilisée dans l'invention peut être également associée, si besoin est, une charge blanche conventionnelle peu ou non renforçante, par exemple des particules d'argile, bentonite, talc, craie, kaolin, utilisables par exemple dans des bandes de roulement de pneumatique colorées.

Les compositions élastomériques peuvent également contenir, en complément des agents de couplage précédemment décrits, des agents de recouvrement pour charges inorganiques, comportant par exemple la seule fonction Y, ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge inorganique renforçante dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru ; ces agents, utilisés à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 3 pce, sont par exemple des alkylalkoxysilanes, notamment des alkyltriéthoxysilanes, comme le 1-octyl-triéthoxysilane commercialisé par la société Degussa-Hüls sous la dénomination Dynasytan Octeo ou le 1-hexa-décyl-triéthoxysilane commercialisé par la société Degussa-Hüls sous la dénomination Si216, des polyols, des polyéthers (par exemple des polyéthylène glycols), des amines primaires, secondaires ou tertiaires (par exemple des trialcanol-amines), des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables, par exemple des  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-polyorganosiloxanes (notamment des  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-polydiméthylsiloxanes).

## **II.5 Préparation des compositions de caoutchouc et bandes de roulement**

Les compositions élastomériques pour pneumatique sont fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien  
5 connues de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale (notée  $T_{\max}$ ) comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement  
10 inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation ou vulcanisation de base ; de telles phases ont été décrites par exemple dans les demandes EP 501 227, EP 735 088, WO00/05300 ou WO00/05301 précitées.

15 Le procédé de fabrication des compositions selon l'invention est caractérisé en ce qu'au moins la silice utilisée dans l'invention (associée ou non à une autre charge inorganique renforçante ou à un noir de carbone) et l'agent de couplage sont incorporés par malaxage à l'élastomère diénique au cours de la première phase dite non-productive, c'est-à-dire que l'on introduit dans le mélangeur et que l'on malaxe  
20 thermomécaniquement, en une ou plusieurs fois, au moins ces différents constituants de base jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence comprise entre 130°C et 180°C.

A titre d'exemple, la première phase (non-productive) est conduite en une seule  
25 étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, dans un premier temps tous les constituants de base nécessaires (élastomère diénique, charge inorganique renforçante et agent de couplage), puis, dans un deuxième temps, par exemple après  
30 une à deux minutes de malaxage, les éventuels agents de recouvrement ou de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception du système de réticulation ou vulcanisation ; la densité apparente de la silice selon l'invention étant généralement faible, il peut être avantageux de fractionner son introduction en deux ou plusieurs parties.

35 Une seconde étape (voire plusieurs) de travail thermomécanique peut être ajoutée dans ce mélangeur interne, après tombée du mélange et refroidissement intermédiaire (température de refroidissement de préférence inférieure à 100°C), dans le but de faire subir aux compositions un traitement thermomécanique complémentaire, notamment pour améliorer encore la dispersion, dans la matrice  
40 élastomérique, de la charge inorganique renforçante et de son agent de couplage. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 2 et 10 minutes.

Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors le système de réticulation ou vulcanisation à basse température, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres ; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 minutes.

5

Le système de réticulation ou vulcanisation proprement dit est préférentiellement à base de soufre et d'un accélérateur primaire de vulcanisation, en particulier d'un accélérateur du type sulfénamide. A ce système de vulcanisation de base viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels que oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), etc. Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce, par exemple entre 0,5 et 3,0 pce lorsque l'invention est appliquée à une bande de roulement de pneumatique. L'accélérateur primaire de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce en particulier lorsque l'invention s'applique à une bande de roulement de pneumatique.

En résumé, le procédé pour préparer une composition de caoutchouc diénique pour pneumatique conforme à l'invention comporte les étapes suivantes :

- i. on incorpore à un élastomère diénique, au cours d'une première étape dite "non-productive" :
  - à titre de charge renforçante, une charge inorganique en tout ou partie constituée d'une silice obtenue selon le procédé décrit plus haut ou d'une silice présentant les caractéristiques telles que définies plus haut.
  - et un agent de couplage assurant la liaison entre la charge inorganique et l'élastomère diénique;
- ii. on malaxe thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C;
- iii. on refroidit l'ensemble à une température inférieure à 100°C;
- iv. on incorpore ensuite, au cours d'une seconde étape dite "productive", un système de réticulation ou vulcanisation;
- v. on malaxe le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C.

La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree, par exemple sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou de fines feuilles de caoutchouc pour la mesure de ses propriétés physiques ou mécaniques, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée pour former des profilés de



caoutchouc utilisés directement pour la fabrication de semi-finis tels que des bandes de roulement, des nappes sommet, des flancs, des nappes carcasse, des talons, des protecteurs, des chambres à air ou des gommages intérieures étanches pour pneu sans chambre.

5

La vulcanisation ou cuisson de la composition de caoutchouc, en particulier de la bande de roulement réalisé avec celle-ci ou du pneumatique, est conduite de manière connue à une température préférentiellement comprise entre 130°C et 200°C, de préférence sous pression, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple  
10 entre 5 et 90 min en fonction notamment de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté, de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée et de la taille du pneumatique.

Les compositions de caoutchouc diénique pour pneumatique précédemment décrites  
15 à base de silice sont avantageusement utilisées pour la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques. Dans ce cas, elles constituent généralement la totalité de la bande de roulement conforme à l'invention. Mais l'invention s'applique également aux cas où ces compositions de caoutchouc forment une partie seulement  
20 d'une bande de roulement du type composite, constituée par exemple de bandes adjacentes transversalement différentes, ou encore de deux couches radialement superposées de constitutions différentes, la partie chargée de silice pouvant constituer par exemple la couche radialement externe de la bande de roulement destinée à entrer en contact avec le sol dès le début du roulage du pneumatique neuf, ou au contraire sa couche radialement interne destinée à entrer en contact avec le sol  
25 ultérieurement.

Il va de soi que la présente invention concerne les compositions de caoutchouc, les bandes de roulement et pneumatiques précédemment décrits tant à l'état dit "cru" (i.e., avant cuisson) qu'à l'état dit "cuit" ou vulcanisé (i.e., après vulcanisation).  
30

### III EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

#### III.1 Préparation de charges

35

Dans un réacteur en acier inoxydable de 25 litres, on introduit 10 litres d'eau épurée. La solution est portée à 80°C. L'ensemble de la réaction est réalisé à cette température. Sous agitation (350 tr/min, agitation hélice), de l'acide sulfurique 80 g/l est introduit jusqu'à ce que le pH atteigne une valeur de 4.

40

On introduit simultanément dans le réacteur pendant 35 minutes une solution de silicate de sodium (de rapport pondéral  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  égal à 3,52) ayant une

concentration de 230 g/l et à un débit de 76 g/min et de l'acide sulfurique de concentration égale à 80 g/l à un débit régulé de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur de 4. A la 30<sup>ème</sup> minute de l'addition, la vitesse d'agitation est portée à 450 tr/min

5

Au terme des 35 minutes d'addition simultanée, l'introduction d'acide est arrêtée tant que le pH n'a pas atteint une valeur égale à 9. Le débit de silicate est alors également arrêté. On procède à un mûrissement de 15 minutes à pH 9. A la fin du mûrissement, la vitesse d'agitation est amenée à 350 tr/min

10

Le pH est ensuite amené à pH 8 par introduction d'acide sulfurique. Une nouvelle addition simultanée est réalisée pendant 40 minutes avec un débit de silicate de sodium de 76 g/min (même silicate de sodium que pour la première addition simultanée) et un débit d'acide sulfurique de concentration égale à 80 g/l régulé de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur de 8.

15

A l'issue de cette addition simultanée, le milieu réactionnel est amené à un pH de 4 par de l'acide sulfurique 80 g/l. Le milieu est mûri pendant 10 minutes à pH 4. 250 ml de floculant FA 10 (polyoxyéthylène de masse molaire égale à  $5 \cdot 10^6$  g) à 1% sont introduits à la 3<sup>ème</sup> minute du mûrissement.

20

La bouillie est filtrée et lavée sous vide (extrait sec de 16,7 %). Après dilution (extrait sec de 13%), le gâteau obtenu est délité mécaniquement. La bouillie résultante est atomisée au moyen d'un atomiseur à turbines.

25

Les caractéristiques de la silice obtenue (silice B) sont les suivantes :

Surface spécifique BET :  $240 \text{ m}^2/\text{g}$

Surface spécifique CTAB :  $221 \text{ m}^2/\text{g}$

$d_w$  : 114 nm

$\alpha$  :  $0,011 \text{ } \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

30

Mode XDC : 39 nm

Largeur Ld (XDC) : 1,62

Largeur L'd (XDC) : 1.27

$V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$  : 0,74

Volume poreux  $V_{80}$  :  $1,69 \text{ cm}^3/\text{g}$

35

$\phi_{50}$  (après désagglomération aux ultra sons) :  $4,8 \mu\text{m}$

$F_D$  : 4,6 ml

### III.2 Charges utilisées

Les caractéristiques des charges utilisées dans les exemples qui suivent sont résumées dans le tableau ci-après.

5

La charge notée A est une silice HD conventionnelle à haute surface spécifique (BET d'environ 160 m<sup>2</sup>/g), charge inorganique de référence pour le renforcement des bandes de roulement des "Pneus Verts" (silice "Zeosil 1165MP" de la société Rhodia).

10

La charge B est une silice HD obtenue selon le procédé décrit dans le paragraphe précédent et vérifie avantageusement l'ensemble des caractéristiques préférentielles qui suivent :

15

(a) une surface BET comprise dans un domaine de 150-280 m<sup>2</sup>/g ;

(b) une surface CTAB comprise dans un domaine de 145-260 m<sup>2</sup>/g ;

(c) une taille de particules  $d_w$  comprise dans un domaine de 30 et 300 nm ;

(d) une vitesse de désagglomération  $\alpha$  au moins égale à 0.01  $\mu\text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

20

(à la précision de mesure près);

(e) une largeur  $L_d$   $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$  de distribution de taille d'objets mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultrasons d'au moins 1,60 et une largeur  $L'd$   $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$  de distribution de taille d'objets mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultrasons d'au moins 1.20

25

(f) une répartition du volume poreux en fonction de la taille des pores telle que le rapport  $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$  est d'au moins 0,74;

Le tableau qui suit constitue un récapitulatif des charges utilisées dans les essais:

30

Charge silice :	A	B
Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	160	240
$d_w$ (nm)	85	114
$\alpha$ ( $\mu\text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	0.018	0.011

### III.3 Préparation des compositions

35

On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante: on introduit dans un mélangeur interne, rempli à 70% et dont la température initiale de cuve est d'environ 60°C, l'élastomère diénique (ou le mélange d'élastomères diéniques, le cas échéant),

la charge renforçante, l'agent de couplage, puis, après une à deux minutes de malaxage, les divers autres ingrédients à l'exception du soufre et de l'accélérateur primaire sulfénamide. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une ou deux étapes (durée totale du malaxage égale à environ 7 min), jusqu'à atteindre une température maximale de "tombée" d'environ 160-165°C.

On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on ajoute soufre et accélérateur sulfénamide sur un mélangeur externe (homo-finiisseur) à 30°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant 3 à 4 minutes.

Les compositions sont ensuite soit calandrées sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques, soit extrudées directement sous la forme de bandes de roulement de pneumatique.

Dans les essais qui suivent, la silice HD constitue avantageusement la totalité de la charge inorganique renforçante, associée à un faible taux de noir de carbone (moins de 10 pce).

#### **III.4 Essais**

Ces essais ont pour but de démontrer les performances améliorées d'une composition élastomérique à base de silice HD selon l'invention, comparée à une composition témoin utilisant une silice HD conventionnelle pour bande de roulement de "Pneu Vert".

On compare pour cela deux compositions de caoutchouc butadiénique (coupage SBR/BR) destinées à la fabrication de bandes de roulement pour pneumatique tourisme:

- composition notée C-1 (témoin) contient la silice A;
- composition notée C-2 (invention) contient la silice B.

Les tableaux 1 et 2 en annexe donnent successivement la formulation des différentes compositions (tableau 1 - taux des différents produits exprimés en pce), leurs propriétés avant et après cuisson à 150°C pendant 40 minutes (tableau 2).

La figure 1 reproduit les courbes de module (en MPa) en fonction de l'allongement (en %) ; ces courbes sont notées C1 et C2 et correspondent respectivement aux compositions C-1 et C-2.

#### 4.1 Essais 1

L'étude des résultats du tableau 2 démontre, pour la composition selon l'invention comparée à la composition témoin conventionnelle:

- une viscosité à l'état cru (97 UM) certes augmentée par rapport à C-1 (93 UM), mais qui s'explique par l'augmentation de la surface spécifique de la silice et donc de la surface possible de contact, en tout cas étonnamment très inférieure à celle que l'on aurait pu attendre pour une telle augmentation de la surface spécifique. Ceci traduit une mise en œuvre aisée de B pour une telle surface spécifique;
- un taux de couplage charge/élastomère obtenu avec la charge B supérieur à celui atteint avec la charge A conventionnelle ( illustré par la valeur Bound Rubber BR).
- des propriétés rhéométriques proches par rapport à C-1 comme illustré par les valeurs  $T_5$ ,  $t_i$ ,  $t_{90}$ ,  $t_{90} - t_i$  et enfin  $K$ ;
- des propriétés de renforcement après cuisson qui sont au moins équivalentes à celles de la composition témoin conventionnelle C-1: dureté Shore équivalente mais modules sous forte déformation (MA100, MA300) légèrement plus élevés et un rapport MA300/MA100 identique, autant d'indicateurs d'une bonne qualité du renforcement fourni par la silice HD selon l'invention.
- enfin et surtout, de manière encore plus inattendue pour l'homme du métier, des propriétés d'hystérèse significativement améliorées ( diminution de  $\Delta G^*$  et  $\tan(\delta)_{\max}$ ).

La figure 1 annexée confirme bien ces résultats avec, pour des allongements de 100% et plus, un module supérieur dans le cas de la composition C-2 (courbe C2 au-dessus de la courbe C1 au-delà de 100%), preuve d'une forte interaction entre l'élastomère diénique et la silice HD selon l'invention.

De tels résultats doivent être maintenant confrontés à des tests réels de roulage des bandes de roulement, comme exposé dans l'essai 2 qui suit.

#### 4.2 Essai 2

Les compositions C-1 et C-2 précédentes sont utilisées dans cet essai comme bandes de roulement pour pneumatique tourisme à carcasse radiale, de dimension 175/70 R14 (indice de vitesse T), conventionnellement fabriqués et en tous points identiques hormis la composition de caoutchouc constitutive de la bande de roulement : composition C-1 pour les "Pneus Verts" témoins (notés P-1) et composition C-2 pour les pneus selon l'invention (notés P-2).

Des pneumatiques ont d'abord été testés sur machine pour la détermination de leur résistance au roulement. Puis la résistance à l'usure de pneumatiques a ensuite été testée sur véhicule.

5 L'ensemble des résultats de roulage est résumé dans le tableau 3.

On constate tout d'abord que la résistance au roulement du pneu est améliorée de 4%, ce qui est significatif et synonyme d'une diminution de la consommation de carburant pour un véhicule équipé de pneus conformes à l'invention.

10

On soumet ensuite les pneumatiques à un roulage sur route, sur un véhicule tourisme de marque Citroën Xsara, pour détermination de la résistance à l'usure. De manière connue, la résistance à l'usure de la bande de roulement, au cours du roulage du pneumatique, est directement corrélée au niveau de renforcement apporté par la charge renforçante et son agent de couplage associé. En d'autres termes, la mesure de la résistance à l'usure est un excellent indicateur, sinon le meilleur puisque évalué sur le produit manufacturé final, de la performance globale de la charge inorganique utilisée.

15

20 On constate en outre une amélioration très significative de la résistance à l'usure de 14% par rapport au résultat obtenu avec le témoin conventionnel (silice A). Pour un homme du métier, une telle augmentation de la résistance à l'usure est considérée comme particulièrement importante et surprenante.

25

Les propriétés techniques, significativement améliorées pour certaines, des compositions et bandes de roulement selon l'invention par rapport à celles des compositions et bandes de roulement conventionnelles de l'art antérieur, constituent un compromis de propriétés particulièrement intéressant et inattendu de la part de l'homme du métier.

30

## REVENDEICATIONS

1. Composition de caoutchouc diénique pour pneumatique à base d'au moins (i) un élastomère diénique, (ii) une charge inorganique renforçante, (iii) un agent de couplage assurant la liaison entre la charge inorganique et l'élastomère, ladite charge  
5 inorganique comprenant au moins une silice susceptible d'être obtenue par le procédé de préparation du type comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice, puis la séparation et le séchage de cette suspension, caractérisée en ce que la réaction du silicate avec l'agent acidifiant est réalisée selon les étapes successives suivantes :

10

(α) on forme un pied de cuve aqueux présentant un pH compris entre 2 et 5,

15

(β) on ajoute audit pied de cuve, simultanément, du silicate et de l'agent acidifiant, de telle manière que le pH du milieu réactionnel soit maintenu entre 2 et 5,

20

(γ) on arrête l'addition de l'agent acidifiant tout en continuant l'addition de silicate dans le milieu réactionnel jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 7 et 10,

25

(δ) on ajoute au milieu réactionnel, simultanément, du silicate et de l'agent acidifiant, de telle manière que le pH du milieu réactionnel soit maintenu entre 7 et 10,

30

(ε) on arrête l'addition du silicate tout en continuant l'addition de l'agent acidifiant dans le milieu réactionnel jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel inférieure à 6.

2. Composition de caoutchouc diénique selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on procède à une étape de mûrissement entre l'étape (γ) et l'étape (δ).

3. Composition de caoutchouc diénique selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que l'on procède à une étape de mûrissement à l'issue de l'étape (ε).  
35

4. Composition de caoutchouc diénique selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que, entre l'étape (γ) et l'étape (δ), on ajoute au milieu réactionnel de l'agent acidifiant, le pH du milieu réactionnel à l'issue de cette addition étant  
40 compris entre 7 et 9,5, de préférence entre 7,5 et 9,5.

5. Composition de caoutchouc diénique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'ensemble de la réaction du silicate avec l'agent acidifiant est réalisé entre 70 et 95 °C, de préférence entre 75 et 90 °C.
6. Composition de caoutchouc diénique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'ensemble de la réaction du silicate avec l'agent acidifiant est réalisé à une température constante.
7. Composition de caoutchouc diénique selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'étape (α) comprend l'ajout d'agent acidifiant à de l'eau de manière à obtenir une valeur de pH du pied de cuve ainsi formé entre 2 et 6, de préférence entre 2,5 et 5, notamment entre 3,0 et 4,5.
8. Composition de caoutchouc diénique selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'étape (α) comprend l'ajout d'agent acidifiant à un mélange eau + silicate de manière à obtenir une valeur de pH du pied de cuve ainsi formé entre 2 et 6, de préférence entre 2,5 et 5, notamment entre 3,0 et 4,5.
9. Composition de caoutchouc diénique selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que l'étape (α) comprend l'ajout d'agent acidifiant à un pied de cuve contenant des particules de silice préformées à un pH supérieur à 7, de manière à obtenir une valeur de pH du pied de cuve ainsi formé entre 2 et 6, de préférence entre 2,5 et 5, notamment entre 3,0 et 4,5.
10. Composition de caoutchouc diénique pour pneumatique à base d'au moins (i) un élastomère diénique, (ii) une charge inorganique renforçante, (iii) un agent de couplage assurant la liaison entre la charge inorganique et l'élastomère, caractérisée en ce que ladite charge inorganique comprend au moins une silice spécifique présentant en combinaison les caractéristiques suivantes:
- (a) une surface spécifique BET entre 45 et 400 m<sup>2</sup>/g, de préférence entre 50 et 300 m<sup>2</sup>/g;
  - (b) une surface spécifique CTAB entre 40 et 380 m<sup>2</sup>/g, de préférence entre 45 et 280 m<sup>2</sup>/g;
  - (c) une taille moyenne (en masse) de particules, notée d<sub>w</sub>, comprise entre 20 et 300 nm;
  - (d) une vitesse de désagglomération, notée α, mesurée au test dit de désagglomération aux ultrasons, à 100% de puissance d'une sonde d'ultrasons de 600 W, d'au moins 0.01 μm<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>;



(e) une largeur  $L_d$   $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$  de distribution de taille d'objets mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultrasons d'au moins 1,04 et

5 (f) une répartition du volume poreux en fonction de la taille des pores telle que le rapport  $V_{(d_5 - d_{50})}/V_{(d_5 - d_{100})}$  est d'au moins 0,71.

11. Composition de caoutchouc diénique pour pneumatique à base d'au moins (i) un élastomère diénique, (ii) une charge inorganique renforçante, (iii) un agent de couplage assurant la liaison entre la charge inorganique et l'élastomère, caractérisée en ce que ladite charge inorganique comprend au moins une silice spécifique  
10 présentant en combinaison les caractéristiques suivantes:

(a) une surface spécifique BET entre 45 et 400  $m^2/g$ , de préférence entre 50 et 300  $m^2/g$ ;

15 (b) une surface spécifique CTAB entre 40 et 380  $m^2/g$ , de préférence entre 45 et 280  $m^2/g$ ;

(c) une taille moyenne (en masse) de particules, notée  $d_w$ , comprise entre 20 et 300 nm;

(d) une vitesse de désagglomération, notée  $\alpha$ , mesurée au test dit de désagglomération aux ultrasons, à 100% de puissance d'une sonde d'ultrasons de 600 W, d'au moins  $0.01 \mu m^{-1}.s^{-1}$ ;  
20

(e) une largeur  $L_d$   $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$  de distribution de taille d'objets inférieure à 500 nm, mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultrasons, d'au moins 0,95 et

25 (f) une répartition du volume poreux en fonction de la taille des pores telle que le rapport  $V_{(d_5 - d_{50})}/V_{(d_5 - d_{100})}$  est d'au moins 0,71.

12. Composition de caoutchouc diénique selon la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce que le rapport  $V_{(d_5 - d_{50})}/V_{(d_5 - d_{100})}$  est d'au moins 0,73, en particulier d'au moins 0,74.  
30

13. Composition de caoutchouc diénique pour pneumatique à base d'au moins (i) un élastomère diénique, (ii) une charge inorganique renforçante, (iii) un agent de couplage assurant la liaison entre la charge inorganique et l'élastomère, caractérisée en ce que ladite charge inorganique comprend au moins une silice spécifique  
35 présentant en combinaison les caractéristiques suivantes:

(a) une surface spécifique BET entre 45 et 400  $m^2/g$ , de préférence entre 50 et 300  $m^2/g$ ;

(b) une surface spécifique CTAB entre 40 et 380  $m^2/g$ , de préférence entre 45 et 280  $m^2/g$ ;

40 (c) une taille moyenne (en masse) de particules, notée  $d_w$ , comprise entre 20 et 300 nm;

(d) une vitesse de désagglomération, notée  $\alpha$ , mesurée au test dit de désagglomération aux ultrasons, à 100% de puissance d'une sonde d'ultrasons de 600 W, d'au moins  $0.01 \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

(e) une largeur  $L_d$  ( $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$ ) de distribution de taille d'objets inférieure à 500 nm, mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultrasons, d'au moins 0,90 et

(f) une répartition du volume poreux en fonction de la taille des pores telle que le rapport  $V_{(d_5 - d_{50})}/V_{(d_5 - d_{100})}$  est d'au moins 0,74.

10 **14.** Composition de caoutchouc diénique selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisée en ce que le rapport  $V_{(d_5 - d_{50})}/V_{(d_5 - d_{100})}$  est d'au moins 0,78, en particulier d'au moins 0,80.

15 **15.** Composition de caoutchouc diénique selon l'une des revendications 10 à 14, caractérisée en ce qu'elle possède une largeur  $L_d$  de distribution de taille d'objets d'au moins 1,04 et une largeur  $L_d$  de distribution de taille d'objets inférieure à 500 nm d'au moins 0,95.

20 **16.** Composition de caoutchouc diénique selon l'une des revendications 10 à 15, caractérisée en ce que la silice spécifique présente

(a) une surface spécifique BET comprise entre 120 et 280  $\text{m}^2/\text{g}$ ;

(b) une surface spécifique BET comprise entre 115 et 260  $\text{m}^2/\text{g}$ ;

25 **17.** Composition de caoutchouc diénique selon l'une des revendications 10 à 15, caractérisée en ce que la silice spécifique présente

(c) une surface spécifique BET comprise entre 150 et 280  $\text{m}^2/\text{g}$ ;

(d) une surface spécifique BET comprise entre 145 et 260  $\text{m}^2/\text{g}$ ;

30 **18.** Procédé de préparation d'une composition de caoutchouc diénique pour pneumatiqué à base d'au moins un élastomère diénique, une charge inorganique renforçante, un agent de couplage assurant la liaison entre la charge inorganique et l'élastomère, comprenant les étapes suivantes:

35 i. on incorpore à un élastomère diénique, au cours d'une première étape dite "non-productive":

- une charge renforçante;

- et un agent de couplage assurant la liaison entre la silice et l'élastomère diénique;

- ii. on malaxe thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C;
- iii. on refroidit l'ensemble à une température inférieure à 100°C;
- iv. on incorpore ensuite, au cours d'une seconde étape dite "productive", un système de réticulation ou vulcanisation;
- v. on malaxe le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C,

ledit procédé caractérisé en ce que, à titre de charge renforçante, on incorpore une charge inorganique constituée en tout ou partie d'une silice obtenue selon le procédé défini dans les revendications 1 à 9 ou d'une silice présentant les caractéristiques telles que définies dans les revendications 10 à 17.

19. Utilisation d'une composition de caoutchouc diénique conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou conforme à l'une quelconque des revendications 10 à 17, pour la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis destinés aux pneumatiques.

20. Article semi-fini en caoutchouc pour pneumatique à base d'une composition de caoutchouc diénique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou selon l'une quelconque des revendications 10 à 17.

21. Pneumatique incorporant un article semi-fini en caoutchouc tel que défini dans la revendication 20.

22. Bande de roulement de pneumatique à base d'une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou selon l'une quelconque des revendications 10 à 17.

23. Pneumatique incorporant une bande de roulement tel que défini dans la revendication 22.

24. Procédé pour renforcer une composition de caoutchouc diénique destinée à la fabrication de pneumatiques, caractérisé en ce qu'on incorpore à cette composition à l'état cru, par malaxage thermomécanique, une silice obtenue selon le procédé défini dans les revendications 1 à 9 ou une silice présentant les caractéristiques telles que définies dans les revendications 10 à 17.



1/3

TABLEAU 1

Composition N°:	C-1	C-2
SBR (1)	82.6	82.6
BR (2)	30	30
silice A	80	-
silice B	-	80
noir de carbone (3)	6	6
huile aromatique (4)	20	20
TESPT (5)	6.4	8.8
DPG (6)	1.5	2
ZnO	2.5	2.5
acide stéarique	2	2
paraffine (7)	1.5	1.5
antioxydant (8)	2.0	2.0
soufre	1	1
accélérateur (9)	2	2

- (1) SSBR avec 59,5% de motifs polybutadiène 1-2 ; 26,5% de styrène ;  $T_g = -29^{\circ}\text{C}$  ;  
70 pce SBR sec étendu avec 18% en poids d'huile aromatique (soit un total SSBR + huile égal à 82,6 pce);
- (2) BR avec 4,3 % de 1-2 ; 2,7% de trans ; 93% de cis 1-4 ( $T_g = -106^{\circ}\text{C}$ );
- (3) noir de carbone N234;
- (4) huile aromatique sous forme libre ("Enerflex 65" de la société BP);
- (5) TESPT ("Si69" de la société Degussa);
- (6) diphénylguanidine ("Vulcacit D" de la société Bayer);
- (7) mélange de cires anti-ozone macro- et micro-cristallines;
- (8) N-1,3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine ("Santoflex 6-PPD" de la société Flexsys);
- (9) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (société Flexsys: "Santocure" CBS).

TABLEAU 2

Composition N°:	C-1	C-2
<i>Propriétés avant cuisson:</i>		
Mooney	93	97
BR (%)	49	63
$t_i$ (min)	9.0	9.5
$t_{90}$ (min)	22.4	25.3
$t_{90} - t_i$ (min)	13.4	15.8
$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0.17	0.15
<i>Propriétés après cuisson:</i>		
dureté Shore	66.5	67
MA10 (MPa)	5.70	5.63
MA100 (MPa)	1.73	1.89
MA300 (MPa)	2.09	2.29
MA300/MA100	1.21	1.21
$\Delta G^*$	4.85	3.65
$\tan(\delta)_{\text{max}}$ (40°C)	0.300	0.266

TABLEAU 3

Propriétés (en unités relatives)	P-1	P-2
Résistance au roulement :	100	104
Résistance à l'usure :	100	114

(une valeur supérieure à 100 indique une performance améliorée)



3/3

FIGURE 1

